



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 01 239 C 1

⑤① Int. Cl. 5:
C 08 G 18/48
C 08 G 18/10
C 09 D 7/02
C 09 D 5/02

②① Aktenzeichen: P 41 01 239.9-44
②② Anmeldetag: 17. 1. 91
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 4. 92

DE 41 01 239 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

⑦② Erfinder:

Fock, Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Esselborn,
Eberhard, 4300 Essen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentrechtigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 26 38 859

⑤④ Verbindungen der allgemeinen Formel A-(B-C)_m-B-A

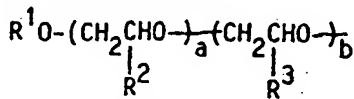
⑤⑦ Blockpolymere mit Polyurethan- und Polyethergruppen

der allgemeinen Formel

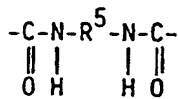
A - (B - C)_m - B - A

in der

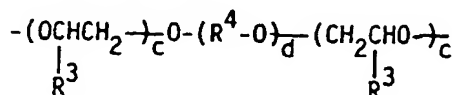
A ein Rest der Formel



B ein Rest der Formel



C ein Rest der Formel



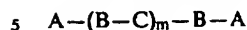
ist.

Die Blockpolymeren können als wasserdispergierbare Verdickungsmittel für überwiegend wäßrige Systeme, insbesondere Dispersionsfarben, verwendet werden.

DE 41 01 239 C 1

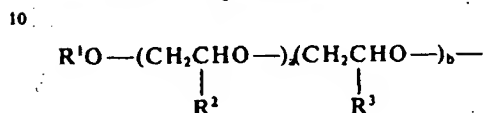
Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel

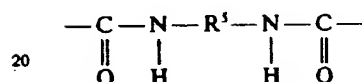


in der

A ein Rest der allgemeinen Formel

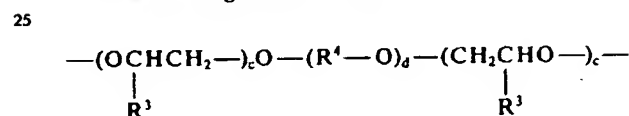


B ein Rest der allgemeinen Formel



und

C ein Rest der allgemeinen Formel



ist, in denen

R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest, dessen Alkylrest 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist,

R² einen Alkylrest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen,

R³ einen Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest, mit der Maßgabe, daß mindestens 50% der Reste R³ Wasserstoffreste sind,

R⁴ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und

R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen darstellt, und

a einen Wert von 1 bis 10,

b einen Wert von 0 bis 200 und

c einen Wert von 5 bis 200 bedeutet und

d = 0 oder 1 und

m ein Wert von 1 bis 20 ist.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und deren Verwendung als Verdickungsmittel für überwiegend wäßrige Systeme, insbesondere Dispersionsfarben.

Verdickungsmittel auf der Basis von Blockpolymeren mit Polyurethan- und Polyethergruppen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt:

Die DE-OS 36 30 319 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verdickungsmitteln, insbesondere flüssigen Verdickungsmitteln, durch Alkoxylierung von Alkoholen mit Alkylenoxiden und Umsetzung des erhaltenen Polyethers mit Diisocyanaten, bei denen man einwertige Alkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem Gemisch Ethylenoxid/Propylenoxid, wobei das molare Verhältnis Ethylenoxid zu Propylenoxid im Gemisch 30 : 70 bis 90 : 10 beträgt und pro Mol Alkohol 20 bis 200 Mol Alkylenoxide eingesetzt werden, alkoxyliert und den erhaltenen Polyether in einem molaren Verhältnis von 1 : 0,7 bis 1 : 0,25 mit einem Diisocyanat umsetzt.

Aus der US-PS 44 99 233 ist ein ein wasserdispergierbares modifiziertes Polyurethan bekannt, welches ein unter wasserfreien Bedingungen erhaltenes Reaktionsprodukt eines

(a) Polyisocyanats,

(b) eines Polyetherpolyols in einer Menge von 0,10 bis 10,00 Mol/Mol Polyisocyanat,

(c) eines Modifizierungsmittels in einer Menge von 0,015 bis 3,400 Mol/Mol Polyisocyanat, wobei das Modifizierungsmittel die allgemeine Formel



aufweist, in der

R eine Gruppe mit 0 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,

X jeweils eine Gruppe mit wenigstens einem aktiven Wasserstoffrest (primäre Amino-, sekundäre Amino-, Carboxylgruppe oder Mischungen hiervon), und

Y jeweils eine Gruppe mit wenigstens einem aktiven Wasserstoffrest (primäre Amino-, sekundäre Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl- oder Mercaptogruppe oder Mischungen hiervon) ist,

x + y eine ganze Zahl größer als 1 und x wenigstens = 1 ist, wobei das Modifizierungsmittel aus weniger als etwa 20 Mol-% von Verbindungen mit $x + y \geq 3$ gebildet wird, und wobei das Polyisocyanat, das Polyetherpolyol zur Bildung der Kette des Polymeren dienen, und

(d) eines Verkappungsmittels, welches mit dem Reaktionsprodukt von (a), (b) und (c) reagieren kann und in einer zur Verkappung dieses Reaktionsproduktes ausreichende Mengen vorliegt,

ist.

Die europäische Patentanmeldung EP-A 03 07 775 offenbart ein ähnliches wasserdispergierbares modifiziertes Polyurethan, welches das Reaktionsprodukt eines

(a) Polyisocyanats,

(b) eines Polyetherpolyols in einer Menge von 0,10 bis etwa 10,00 Mol/Mol Polyisocyanat,

(c) eines Modifizierungsmittels in einer Menge von 0,015 bis 3,400 Mol/Mol Polyisocyanat, wobei das Modifizierungsmittel wenigstens zwei aktive Wasserstoffreste und wenigstens eine seitenständige hydrophobe Gruppe hat, wobei die seitenständige hydrophobe Gruppe wenigstens 10 Kohlenstoffatome aufweist und frei von gegenüber dem Polyisocyanat oder dem Polyetherpolyol reaktiven Gruppen ist, und

(d) eines Verkappungsmittels, welches mit dem Reaktionsprodukt von (a), (b) und (c) reagieren kann und in einer zur Verkappung dieses Reaktionsproduktes ausreichenden Menge vorliegt.

ist.

Es ist ferner auf die US-PS 44 96 708 hinzuweisen, welche ein Kammpolymer betrifft, das ein wasserlösliches Polyurethan mit den wiederkehrenden Einheiten



umfaßt, wobei

X der Rest eines organischen Polyisocyanats ist,

Y der Rest eines Polyethylenglykol-homo- oder -copolymeren mit bis zu 50 Mol-% C₃- bis C₅-Polyoxyalkylen-einheiten oder das monomere Equivalent des vorgenannten Polyethylenglykols ist,

Z der Rest eines hydrophoben Reaktanden mit einer einwertigen hydrophoben Gruppe ist, dessen Beitrag zum Molvolumen wenigstens etwa 130 c/Mol ist,

b wenigstens etwa 2,

c wenigstens etwa 2,

m 0 oder 1 ist,

a' einen solchen Wert hat, daß

$$\frac{a' + mx}{b + c}$$

einen Wert von 0,5 bis 1,25 hat und ausreichend ist, daß das Polymere ein Molekulargewicht von wenigstens etwa 10 000 aufweist, und wobei

(1) das Polymere wenigstens eine Z-Einheit hat, die von jedem Ende des Polymeren durch wenigstens eine X-Einheit getrennt ist, und

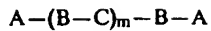
(2) der HLB-Wert des Polymeren zwischen 14 und 19,5 liegt.

Diese bekannten Verdickungsmittel haben im allgemeinen eine ausgeprägte Strukturviskosität und eine nicht immer befriedigende und ausreichende verdickende Eigenschaft. Die vorliegende Erfindung befaßt sich deshalb mit dem technischen Problem, Verdickungsmittel auf der Basis von Blockpolymeren aufzufinden, die Polyurethan- und Polyethergruppen, sowie hydrophobe Gruppen aufweisen und deren verdickende Wirkung in gewissem Umfang scherkraftunabhängig ist. Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erhaltenen verdickten Lösungen sollen somit wenigstens annähernd Newton'sches Verhalten zeigen. Dabei wird angestrebt, daß die verdickende Wirkung möglichst hoch ist.

Des weiteren sind aus der DE-OS 26 38 859 nicht elastomere Polyurethan-Gegenstände bekannt, die durch Umsetzung von flüssigen hydroxylgruppenhaltigen Polyethern mit einer Funktionalität von 2 bis 8, monofunktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyethern mit Molekulargewichten von 150 bis 10 000 und Polyisocyanaten in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 erhalten werden. Hierbei darf die durchschnittliche Funktionalität der gesamten Reaktionsmasse nicht kleiner als 2,0 sein. Sie liegt vorzugsweise zwischen 2,2 und 3,0, um eine ausreichende Vernetzung der Formmassen zu gewährleisten. Es handelt sich somit um vernetzte Polyurethane, während es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen um lineare Polymere handelt, die in wäßrigen Tensidlösungen löslich sind.

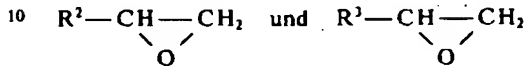
Diese und weitere vorteilhafte Eigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen

Formel



5 gemäß Anspruch 1.

Der Rest R^1 ist ein Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest, dessen Alkylrest 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist. Als Rest R^1OH stellt er den Startalkohol dar, an den Alkylenoxide der allgemeinen Formel

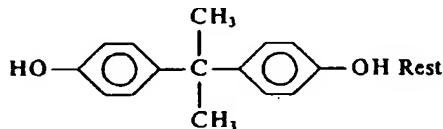


angelagert worden sind und nach Abzug eines endständigen Wasserstoffrestes den Rest A bildet. Je nach Kettenlänge trägt der Rest zur Hydrophobie der Verbindung bei. Ist der Rest R^1 ein niedriger Alkylrest, insbesondere ein Methylrest, muß der Index $a > 1$ sein. Ist der Rest R^1 aber ein längerkettiger Alkylrest, wie etwa ein Octyl-, Decyl- oder Hexadecylrest, stellt der Rest R^1 einen hydrophoben Rest dar. Ist der Rest R^1 ein Alkylarylrest, sind der Octylphenyl-, Decylphenyl- und der Dodecylphenylrest bevorzugt.

Der Rest R^2 ist ein Alkylrest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen und kann geradkettig oder verzweigt sein. Besonders bevorzugt weist der Rest R^2 2 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Der Rest R^3 ist ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest. Die mit dem Index b bezeichnete Oxyalkyleneinheit kann somit eine Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxybutylen-Einheit sein, wobei allerdings die Bedingung zu erfüllen ist, daß mindestens 50% der Reste R^3 Wasserstoffreste sind, d. h. daß mindestens die Hälfte der Oxyalkylen-Einheiten Oxyethylen-Einheiten sind. Vorzugsweise ist R^3 ein Wasserstoffrest.

25 R^4 ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Der Rest R^4 ist insbesondere ein geradkettiger Alkylrest, wie der Rest $-(CH_2)_2-6$ oder ein aromatischer Rest, wie z. B. der



35 Dabei stellt die Verbindung $\text{HO}-R^4-\text{OH}$ den zweiwertigen Startalkohol dar, an den Alkylenoxid angelagert wird und der formal nach Abzug der beiden endständigen H-Atome den Rest C bildet. Die Gruppe $-R^4-\text{O}-$ kann allerdings entfallen ($d=0$), wenn zur Herstellung des Polyoxyalkylenglykols Wasser als Starter verwendet worden ist.

40 Der Rest R^5 ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 13, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Der Rest R^5 kann ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein. Vorzugsweise ist der Rest R^5 der Hexamethylen-, Diphenylmethan- oder Toluylenrest.

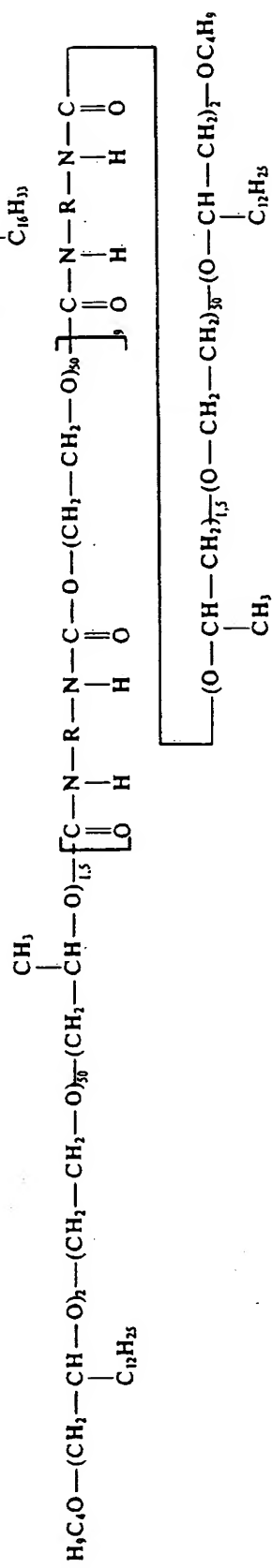
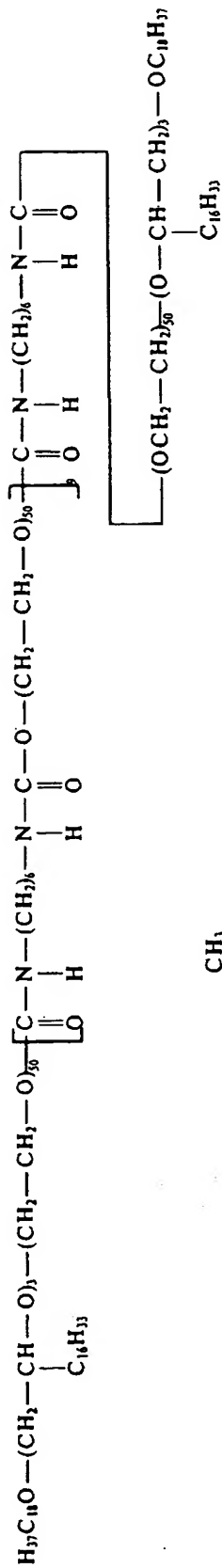
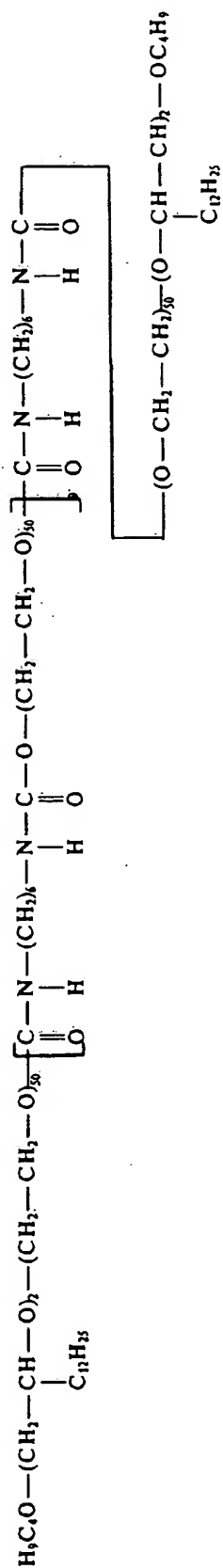
Der Index a kennzeichnet in dem Polymerblock A die Anzahl der einen hydrophoben Rest tragenden Oxyalkylen-Einheiten und hat einen Wert von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5.

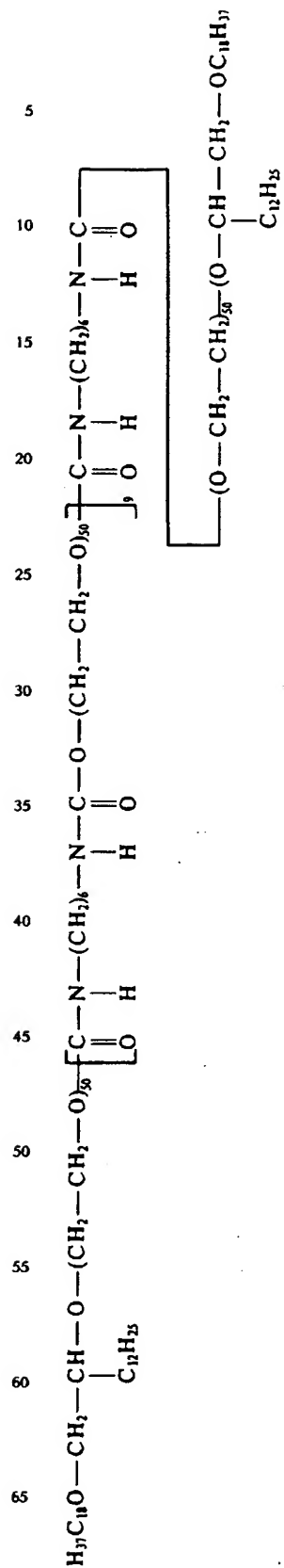
45 Der Index b kennzeichnet in dem Polymerblock A die Anzahl der hydrophilen Oxyalkylen-Einheiten und hat einen Wert von 0 bis 200, vorzugsweise 5 bis 100, insbesondere bevorzugt 5 bis 50.

Der Index c kennzeichnet in dem Polymerblock C die Anzahl der Oxyalkylen-Einheiten und hat einen Wert von 5 bis 200, vorzugsweise 50 bis 100.

m kennzeichnet die Anzahl der wiederkehrenden Polymer-Blöcke $(B-C)$ und hat einen Wert von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5.

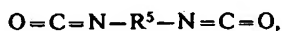
Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen sind:



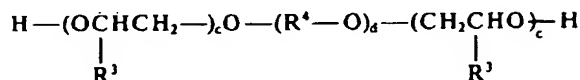


Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

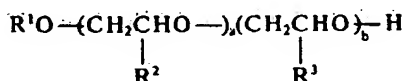
a) zunächst Diisocyanate der allgemeinen Formel



mit Polyoxyalkylendiolen der allgemeinen Formel



in zur Urethanbildung an sich bekannter Weise in einem Molverhältnis von (m + 1) Mol Diisocyanat : m Mol Polyoxyalkylendiol umgesetzt und das erhaltene Produkt mit zur Umsetzung der restlichen Isocyanatgruppen ausreichenden Mengen eines Polyoxyalkylenmonoethers der allgemeinen Formel



umsetzt, oder

b) das Gemisch der Polyoxyalkylenmono- und -diole mit den Diisocyanaten in den vorstehend angegebenen Molverhältnissen und der angegebenen Weise umsetzt.

Die einzelnen Verfahrensschritte verlaufen in an sich bekannter Weise. Die Umsetzung des organischen Diisocyanats mit dem Polyoxyalkylendiol und dem Polyoxyalkylenmonoether wird unter Ausschluß von Wasser durchgeführt. Vorzugsweise werden die Reaktionspartner vor der Umsetzung in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, gelöst, und etwas vorhandenes Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Es werden für die Umsetzung von organischen Diisocyanaten mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen an sich übliche und bekannte Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, zugesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen zwischen 50 und 150°C, insbesondere 70 bis 120°C, besonders bevorzugt 70 bis 90°C.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit bekannten anionaktiven, kationaktiven und nichtionogenen Tensiden kombiniert werden. Im Regelfall erhöht sich hierdurch die Viskosität der wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen die eingangs gestellten Forderungen und zeigen hohe verdickende Wirksamkeit, welche weitgehend scherkraftunabhängig ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist deshalb die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Verdickungsmittel für überwiegend wäßrige Systeme, insbesondere Dispersionsfarben. Sie üben keinen nachteiligen Einfluß auf die Eigenschaften der Dispersionsfarben aus und beeinträchtigen insbesondere nicht deren Witterungsbeständigkeit. Sie verbessern die Fließeigenschaften der Dispersionsfarben und deren Filmbildung.

Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen sollen durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

I. Herstellung der als Ausgangsprodukte dienenden monohydroxyfunktionellen Polyether mit hydrophober Endgruppe

Produkt 1 A

14,8 g (0,2 Mol) n-Butanol und 1,4 g (ca. 0,02 Mol) Kaliummethylat werden in einem Druckreaktor mit einem zwangsfördernden Umlaufsystem sorgfältig mit Reinstickstoff gespült und auf 110°C erhitzt. Zu diesem Gemisch werden 93,3 g (ca. 0,44 Mol) Tetradecenoxid-1 gegeben und über einen Zeitraum von 2 h bei 120°C erhitzt. Anschließend werden 484,0 g (11,0 Mol) Ethylenoxid und 19,1 g (ca. 0,3 Mol) Propylenoxid so schnell zugegeben, daß die Innentemperatur des Reaktors 120°C und der Innendruck 6 bar nicht überschreiten. Nach der vollständigen Zugabe des Ethylenoxids und des Propylenoxids wird die Temperatur lange auf 115°C gehalten, bis ein konstant bleibender Druck das Ende der Reaktion anzeigt. Schließlich wird unumgesetztes Monomeres bei 80 bis 90°C im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt wird mit Phosphorsäure neutralisiert, das Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt und das gebildete Natriumphosphat unter Verwendung eines Filterhilfsmittels abfiltriert. Die Hydroxylzahl des Produktes beträgt 23. Bei Annahme einer Funktionalität von 1 entspricht dies einem Molekulargewicht von 2439.

Produkte 2 A bis 28 A

Es wird wie für Produkt 1 A gezeigt verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Startalkohole unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, langkettige α -Olefinepoxide unterschiedlicher Kohlenstoffzahl und Molmenge, sowie Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid in unterschiedlicher Molmenge eingesetzt wer-

den. Die Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung, die Hydroxylzahl und das bei Annahme einer Funktionalität von 1 errechnete Molekulargewicht der erhaltenen Polyether.

Tabelle 1

5

Produkt-Nr.	Start-alkohol [C-Zahl]	Alkylenoxid-1 [C-Zahl]	[Mol]	Ethylen-oxid [Mol]	Propylen-oxid ¹⁾ [Mol]	Butylen-oxid [Mol]	OH-Zahl	Molgewicht aus OH-Zahl [g/Mol]	
10	1 A	4	14	2	50	1,5	—	23,0	2439
	2 A	1	14	2	50	1,5	—	23,2	2418
	3 A	4	14	2	50	—	—	22,1	2538
	4 A	10	14	2	50	1,5	—	24,0	2338
15	5 A	12	14	2	50	—	—	25,5	2200
	6 A	18	14	1	50	—	—	26,0	2158
	7 A	22	14	2	50	1,5	—	22,8	2461
	8 A	4	8	2	50	1,5	—	23,3	2408
	9 A	4	10	2	50	—	—	27,1	2070
20	10 A	4	12	2	50	1,5	—	24,9	2253
	11 A	4	18	2	50	—	—	23,2	2418
	12 A	4	22 ³⁾	2	50	1,5	—	25,1	2235
	13 A	4	14	1	50	1,5	—	24,6	2280
	14 A	4	14	3	50	—	—	26,3	2133
25	15 A	4	14	5	50	1,5	—	22,6	2482
	16 A	4	14	2	—	—	—	107,0	524
	17 A	4	14	2	20	—	—	44,3	1266
	18 A	4	14	2	25	19,0 ²⁾	—	27,5	2040
	19 A	4	14	2	20	—	20,0	23,8	2357
30	20 A	4	14	2	200	—	—	25,1	3715
	21 A	4	8	3,5	50	—	—	25,3	2217
	22 A	4	14	2	42	5,7 ²⁾	—	28,4	1975
	23 A	18	14	2	50	—	—	19,0	2953
	24 A	18	14	3	50	—	—	19,0	2953
35	25 A	18	14	4	50	—	—	19,5	2877
	26 A	18	18	2	50	—	—	19,0	2953
	27 A	18	18	3	50	—	—	18,1	3099
	28 A	18	18	4	50	—	—	18,2	3082
	29 A	1	14	9	50	—	—	15,1	3715

40

1) Endblock im Polyether

2) EO/PO-Gemisch

3) C₂₀-C₂₈-Gemisch; Ø C-Zahl = 22

II. Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen

Verbindung 1 B

Ein Gemisch aus 180 g (0,09 Mol) eines Polyethylenglykols mit einem Molekulargewicht von 2000 und 48,8 g (ca. 0,02 Mol) eines monofunktionellen Polyethers mit hydrophober Endgruppe (Produkt 1 A) wird durch azeotrope Destillation in Gegenwart von 50 g Toluol sorgfältig entwässert. Anschließend werden 0,2 g Dibutylzinndilaurat und 101,3 g des Dimethylethers des Diethylenglykols (Diglyme) zugegeben. Bei einer Temperatur von 80°C werden über einen Zeitraum von einer Stunde 16,8 g (0,1 Mol) Hexamethylendiisocyanat zugegeben. Nach Ablauf von 3 h wird mit 56,6 g Diglyme verdünnt, nach ca. 5 h ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsende wird dabei durch Bestimmung des Isocyanatwertes (=0) durch Titration durch n-Butylamin ermittelt. Durch Gelpermeationschromatographie werden die Molekulargewichte des erhaltenen Polyurethans mit $\bar{M}_n = 18\,900$ und $\bar{M}_w = 70\,300$ bestimmt. Es wird ein Produkt erhalten, das bei Raumtemperatur fest ist, bei 50°C verflüssigt werden kann und in einem Gemisch von Propylenglykol und Wasser im Gewichtsverhältnis 2 : 1 löslich ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen 2 B bis 37 B werden in analoger Weise hergestellt. Dabei werden unterschiedliche Polyalkylenoxidmonoole (Verbindungen 1 A bis 29 A), unterschiedliche Polyalkylenoxiddiol- und Diisocyanate eingesetzt. Darüber hinaus wird das Molverhältnis von Diisocyanat und Polyalkylenoxiddiol variiert. Das Polyalkylenoxidmonool wird jeweils in einer Menge eingesetzt, die zur vollständigen Umsetzung aller Isocyanatgruppen ausreicht.

In der Tabelle 2 sind neben dem umgesetzten Polyalkylenoxidmonool die Zusammensetzung und die Menge des Polyalkylenoxiddiols, Art und Menge des Diisocyanates, sowie die mit dem Brookfield-Viskosimeter gemessene Viskosität von 0,1- bzw. 1-gew.-%igen Lösungen der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem wässrigen Dispersionslack, verstrichen unter dem Warenzeichen Acronal® 603 der Firma BASF AG, Ludwigshafen, mit einer Ausgangsviskosität von 250 mPa · s und einem Festkörpergehalt von 53 Gew.-% und der Viskositätsindex,

DE 41 01 239 C1

d. h. der Quotient der bei 1,5 und 15 Umdrehungen/Minute gemessenen Viskosität angegeben. Darüber hinaus sind Viskositätsmessungen zum Vergleich an Handelsprodukten vorgenommen worden.

Tabelle 2

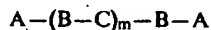
Produkt-Nr.	Polyether-monool Nr.	Polyoxyalkylendiol			Menge [Mol]	Diisocyanat Art	Menge [Mol]	Viskosität		Viskositäts-Index
		EO [%]	PO [%]	MG [g/Mol]				0,1 Gew.-% ¹⁾ [mPa · s]	1,0 Gew.-% ³⁾ [mPa · s]	
1 B	1 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 400	12 400	1,57
2 B	2 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 200	11 600	—
3 B	21 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 000	5 800	1,39
4 B	8 A	100	0	2000	9	HDI	10	280	900	—
5 B	9 A	100	0	2000	9	HDI	10	300	1 000	—
6 B	10 A	100	0	2000	9	HDI	10	620	4 000	—
7 B	1 A	100	0	2000	9	HMDI	10	1 300	7 600	1,32
8 B	1 A	100	0	2000	9	TDI	10	1 200	7 200	1,40
9 B	19 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 030	13 000	1,76
10 B	18 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 200	10 600	1,35
11 B	17 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 300	12 000	1,70
12 B	16 A	100	0	2000	9	HDI	10	2 850	27 000	1,25
13 B	15 A	100	0	2000	9	HDI	10	11 000	30 000 ⁴⁾	1,66
14 B	14 A	100	0	2000	9	HDI	10	2 000	16 000	1,38
15 B	14 A	100	0	2000	13,5	HDI	14,5	1 150	6 000	1,52
16 B	13 A	100	0	2000	9	HDI	10	410	2 800	—
17 B	1 A	100	0	6000	3	HDI	4	1 160	8 800	1,30
18 B	1 A	100	0	2000	4	HDI	5	1 200	7 600	1,45
19 B	1 A	100	0	2000	19	HDI	20	1 300	8 000	1,35
20 B	1 A	100	0	1000	18	HDI	19	1 500	10 500	1,39
21 B	20 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 200	11 400	1,43
22 B	22 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 600	10 900	1,72
23 B ²⁾	3 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 500	11 300	1,37
24 B	3 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 310	12 100	1,55
25 B	11 A	100	0	2000	9	HDI	10	2 850	18 200	1,45
26 B	12 A	100	0	2000	9	HDI	10	3 400	23 000	—
27 B	4 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 800	15 500	—
28 B	5 A	100	0	2000	9	HDI	10	1 850	16 000	—
29 B	6 A	100	0	2000	9	HDI	10	2 450	14 800	1,45
30 B	23 A	100	0	2000	9	HDI	10	8 600	19 300 ⁴⁾	—
31 B	24 A	100	0	2000	9	HDI	10	11 200	29 600 ⁴⁾	—
32 B	25 A	100	0	2000	9	HDI	10	32 000	62 000 ⁵⁾	1,87
33 B	26 A	100	0	2000	9	HDI	10	9 300	22 500 ⁴⁾	—
34 B	27 A	100	0	2000	9	HDI	10	12 500	35 000 ⁴⁾	1,81
35 B	28 A	100	0	2000	9	HDI	10	16 000	41 000 ⁴⁾	1,88
36 B	7 A	100	0	2000	9	HDI	10	2 500	21 000	1,78
37 B	1 A	75	25	2700	7	HDI	8	820	5 800	1,60
38 B	29 A	100	0	2000	19	HDI	20	41 000	> 100 000	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

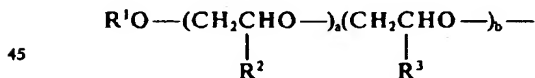
	Produkte des Handels	Viskosität 0,1 Gew.-% ¹⁾ [mPa · s]	1,0 Gew.-% ³⁾ [mPa · s]	Visko- sitäts- Index
5				
	Rheolate®278, vertrieben von der Firma NL-Chemicals, Gent, Belgien	620	2 300	1,96
10	Rheolate®205, vertrieben von der Firma NL-Chemicals, Gent, Belgien	500	1 900	2,15
	Rheolate®208, vertrieben von der Firma NL-Chemicals, Gent, Belgien	330	1 400	1,88
	Collacral®PU75, vertrieben von der Firma BASF, Ludwigshafen	570	3 900	2,20
15	Vergleichsprodukt aus US-PS 44 96 708, Beispiel 17	1900	11 200	2,05
	¹⁾ Viskosität Brookfield Spindel LV-2 bei 3 Upm ²⁾ Synthese: zweistufig, 60%ig in Diglyme bei 80° C, Zusatz von 0,1 Gew.-% Dibutylzinndilaurat ³⁾ Viskosität Brookfield Spindel LV-3 bei 3 Upm 1,0% Wirkstoff im Dispersionslack auf Basis Acronal®A 603; Festkörpergehalt ca. 53% ⁴⁾ 0,5% Wirkstoff im Dispersionslack ⁵⁾ 0,3% Wirkstoff im Dispersionslack ⁶⁾ Viskositätsindex = $\frac{\text{Viskosität bei 1,5 UPM}}{\text{Viskosität bei 15 Upm}}$			
20				
	HDI = Hexamethylen-diisocyanat HMDI = 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat TDI = Toluylendiisocyanat PEG = Polyethylenglykol			
25				
	Der Lack auf Basis Acronal A 603 ohne Verdicker hat eine Viskosität von 250 mPa · s.			
30	Das Vergleichsprodukt gemäß US-PS 44 96 708, Beispiel 17, ist ein Urethan aus Polyethylenglykol 3000, 1,2-Hexandecandiol und Toluoldiisocyanat im Molverhältnis 26,7 : 15,3 : 39,0. Diese Vergleichssubstanz weist eine hohe Strukturviskosität auf.			

Patentansprüche

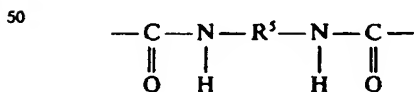
35 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



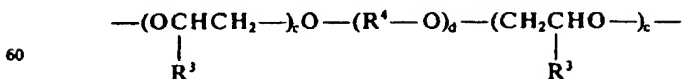
40 in der
A ein Rest der allgemeinen Formel



B ein Rest der allgemeinen Formel



55 und
C ein Rest der allgemeinen Formel



ist, in denen

65 R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylarylrest, dessen Alkylrest 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist,
R² einen Alkylrest mit 6 bis 26 Kohlenstoffatomen,
R³ einen Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest, mit der Maßgabe, daß mindestens 50% der Reste R³ Wasserstoffreste sind,

- R⁴ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und
 R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen darstellt, und
 a einen Wert von 1 bis 10,
 b einen Wert von 0 bis 200 und
 c einen Wert von 5 bis 200 bedeutet und
 d = 0 oder 1 und
 m ein Wert von 1 bis 20 ist.
- 5
2. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen R² ein geradkettiger Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, in denen R³ ein Wasserstoffrest ist.
- 10
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, in denen R⁴ ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenwasserstoffatomen ist.
5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, in denen R⁵ ein Alkylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.
6. Verbindungen nach Anspruch 5, in denen R⁵ ein Hexamethylenrest ist.
- 15
7. Verbindungen nach Anspruch 5, in denen R⁵ ein Toluylrest ist.
8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, in denen a ein Wert von 2 bis 5 hat.
9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, in denen c einen Wert von 50 bis 100 hat.
10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polyetherpolyolen, monofunktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyethern und Diisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder
- 20
- a) zunächst Diisocyanate der allgemeinen Formel
- $$\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{R}^5 - \text{N} = \text{C} = \text{O},$$
- 25
- mit Polyoxyalkylendiolen der allgemeinen Formel
- $$\text{H} - \underset{\text{R}^1}{\text{OCHCH}_2} - \text{O} - (\text{R}^4 - \text{O})_d - (\underset{\text{R}^3}{\text{CH}_2\text{CHO}} -)_x \text{H}$$
- 30
- in zur Urethanbildung an sich bekannter Weise in einem Molverhältnis (m + 1) Mol Diisocyanat : m Mol Polyoxyalkylendiol umsetzt und das erhaltene Produkt mit zur Umsetzung der restlichen Isocyanatgruppen ausreichenden Mengen eines Polyoxyalkylenmonomethers der allgemeinen Formel
- 35
- $$\text{R}^1\text{O} - (\underset{\text{R}^2}{\text{CH}_2\text{CHO}} -)_x (\underset{\text{R}^3}{\text{CH}_2\text{CHO}} -)_y \text{H}$$
- 40
- umsetzt, oder
- b) das Gemisch der Polyoxyalkylenmono- und -dirole mit den Diisocyanaten in den unter a) angegebenen Molverhältnissen und in der unter a) angegebenen Weise umsetzt.
11. Verwendung der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als wasserdispergierbare Verdickungsmittel für überwiegend wäßrige Systeme.
- 45
12. Verwendung nach Anspruch 11 für Dispersionsfarben.
- 50
- 55
- 60
- 65

—Leerseite—